

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-026773

(43)Date of publication of application : 29.01.2003

(51)Int.Cl. C08G 59/62
C08K 3/00
C08K 5/25
C08K 5/3472
C08L 63/00
H05K 1/03
H05K 3/38

(21)Application number : 2001-216304

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 17.07.2001

(72)Inventor : ASANO TOYOFUMI
IMAIZUMI MASAHIRO
OCHI NAOYUKI

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION AND FLEXIBLE PRINTED CIRCUIT BOARD MATERIAL USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an epoxy resin composition which is excellent in adhesive properties and resistances to repeated flexing, heat, and moisture and is used for flexible printed circuit board materials including a flexible printed circuit substrate, a cover lay material, and a bonding sheet; and a flexible printed circuit substrate, a cover lay material, and a bonding sheet prepared by using the composition.

SOLUTION: This epoxy resin composition contains (a) an epoxy resin, (b) a curing agent, (c) a phenolic-hydroxyl-group-containing polyamide-poly(butadiene-acrylonitrile)copolymer, (d) an ion scavenger, and (e) a heavy metal deactivator.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-26773

(P2003-26773A)

(43) 公開日 平成15年1月29日 (2003.1.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 G 59/62		C 0 8 G 59/62	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	4 J 0 3 6
5/25		5/25	5 E 3 4 3
5/3472		5/3472	
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	C

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-216304 (P2001-216304)

(22) 出願日 平成13年7月17日 (2001.7.17)

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 浅野 豊文

埼玉県さいたま市上落合6-8-22

(72) 発明者 今泉 雅裕

東京都北区赤羽北1-15-5-304

(72) 発明者 落 直之

埼玉県さいたま市北袋町2-336

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物及びそれを用いたフレキシブル印刷配線板材料

(57) 【要約】

【課題】 フレキシブル印刷配線板材料であるフレキシブル印刷配線用基板、カバーレイ材料及びボンディングシートに使用される、優れた耐繰り返し屈曲性、接着性、耐熱性、耐湿性を有するエポキシ樹脂組成物及びそれを用いたフレキシブル印刷配線用基板、カバーレイ材料及びボンディングシートを提供すること。

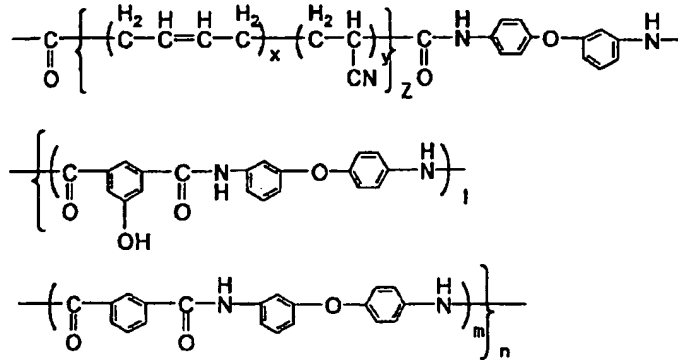
【解決手段】 エポキシ樹脂 (a)、硬化剤 (b)、フェノール性水酸基含有ポリアミドーポリ (ブタジエン-アクリロニトリル) 共重合体 (c)、イオン捕捉剤 (d)、並びに重金属不活性化剤 (e) を含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】エポキシ樹脂(a)、硬化剤(b)、フェノール性水酸基含有ポリアミドーポリ(ブタジエンーアクリロニトリル)共重合体(c)、イオン捕捉剤(d)、並びに重金属不活性化剤(e)を含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項2】配合重量比が(c) / {(a) + (b) + (c) + (d) + (e)} = 0.30 ~ 0.70である請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項3】フェノール性水酸基含有ポリアミドーポリ*10 【化1】



(式中、x、y、z、l、m及びnは、それぞれ平均重合度であって、x = 3 ~ 7、y = 1 ~ 4、z = 5 ~ 15、l + m = 2 ~ 200の整数をそれぞれ示し、m / (l + m) ≥ 0.04である。n = 2 ~ 100)で示される共重合体である請求項1乃至3の何れか1項に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項5】エポキシ樹脂(a)がグリシジルエーテル型エポキシ樹脂である請求項1乃至4の何れか1項に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項6】硬化剤(b)がフェノール系硬化剤である請求項1乃至5の何れか1項に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項7】イオン捕捉剤(d)が、ハイドロタルサイト系イオン捕捉剤、酸化ビスマス系イオン捕捉剤、酸化アンチモン系イオン捕捉剤、リン酸チタン系イオン捕捉剤、リン酸ジルコニウム系イオン捕捉剤からなる群から選ばれた少なくとも1種類である請求項1乃至6の何れか1項に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項8】重金属不活性化剤(e)がヒドラジド類である請求項1乃至7の何れか1項に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項9】ヒドラジド類がデカメチレンジカルボンジサリチロイルヒドラジドである請求項8に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項10】重金属不活性化剤(e)がトリアゾール類である請求項1乃至7の何れか1項に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項11】トリアゾール類が3-(N-サリチロイル)アミノ-1, 2, 4-トリアゾールである請求項1

* (ブタジエンーアクリロニトリル)共重合体(c)がフェノール性水酸基を有するジカルボン酸を含有するジカルボン酸とジアミンを反応させ得られたものであって、該ジアミンとして3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを用いて得られたものである請求項1または2に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項4】フェノール性水酸基含有ポリアミドーポリ(ブタジエンーアクリロニトリル)共重合体(c)が下記式

【化1】

0に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項12】請求項1乃至11の何れか1項に記載のエポキシ樹脂組成物を用いたフレキシブル印刷配線用基板。

【請求項13】請求項1乃至11の何れか1項に記載のエポキシ樹脂組成物を用いたカバーレイフィルム。

【請求項14】請求項1乃至11の何れか1項に記載のエポキシ樹脂組成物を用いたボンディングシート。

30 【請求項15】請求項1乃至10の何れか1項に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はフレキシブル印刷配線板材料であるフレキシブル印刷配線用基板、カバーレイ材料及びボンディングシートに使用される、優れた耐繰り返し屈曲性、接着性、耐熱性、耐湿性を有するエポキシ樹脂組成物及びそれを用いたフレキシブル印刷配線用基板、カバーレイ材料及びボンディングシートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、エレクトロニクス分野の発展が目覚ましく、特に通信用・民生用の電子機器の小型化、軽量化、高密度化が進み、これらの性能に対する要求がますます高度なものとなっている。このような要求に対して、フレキシブル印刷配線板は可撓性を有し、繰り返し屈曲に耐える特性を有しているため狭い空間に立体的高密度の実装が可能であり、電子機器への配線、ケーブル、或いはコネクタ機能を付与した複合部品としてのその用途が拡大しつつある。このフレキシブル印刷配線板

は、フレキシブル印刷配線用基板上に常法により回路を作製したものであり、使用目的によっては、この回路の上にカバーレイを被せて保護している。

【0003】フレキシブル印刷配線用基板は高い耐熱性と優れた電気・機械特性を備えている電気絶縁性の基材フィルムと金属箔とを接着剤を介して積層一体化したもので、このフレキシブル印刷配線用基板に要求される特性としては、接着性、密着性、耐熱性、電気特性、加工性等が挙げられる。

【0004】特に近年では、ICチップをフレキシブル印刷配線板に直接搭載したCOF (Chip on Flex) が実用化されたり、CSP (Chip Scale Packaging)、MCM (Multi Chip Module) のインターポーザとしてフレキシブル印刷配線基板が採用されたりするなど、半導体パッケージ構成材料としてのフレキシブル印刷配線基板は耐熱性、耐湿性の更なる向上を求められている。

【0005】カバーレイは、フレキシブル印刷配線板の回路保護、屈曲性の向上等の為に設けるものである。カバーレイ材料の種類には電気絶縁性の基材フィルムの片面に接着剤を塗布したフィルムベースカバーレイ、接着剤層が絶縁層を兼ねるドライフィルムタイプ、液状タイプ等がある。これらカバーレイに要求される特性は、保存性、密着性、耐熱性、電気特性、加工性等が挙げられる。

【 0 0 0 6 】ボンディングシートは、離型材の片面に接着剤を塗布したものと別の離型材とを貼り合わせたもので、フレキシブル印刷配線板とフレキシブル印刷配線板とを貼り合わせて多層フレキシブル印刷配線板を製造する場合やフレキシブル印刷配線板と補強板とを貼り合わせる場合等の接着材料として使用される。このボンディングシートに要求される特性は保存性、密着性、耐熱性、電気特性、加工性等が挙げられる

【0007】従来、これらの要求を満たすことのできる、フレキシブル印刷配線用基板、カバーレイ材料、ボ*

* ンディングシート等のフレキシブル印刷配線板材料に使用される接着剤として、ナイロン／エポキシ樹脂系、アクリル／フェノール樹脂系、ポリエステル／エポキシ樹脂系、ニトリルゴム（NBR）／エポキシ樹脂系等の接着剤が提案されているが、繰り返し屈曲性を満足させるためガラス転移温度は低く設計されており耐熱性及び耐湿性において満足なものでは無かった。

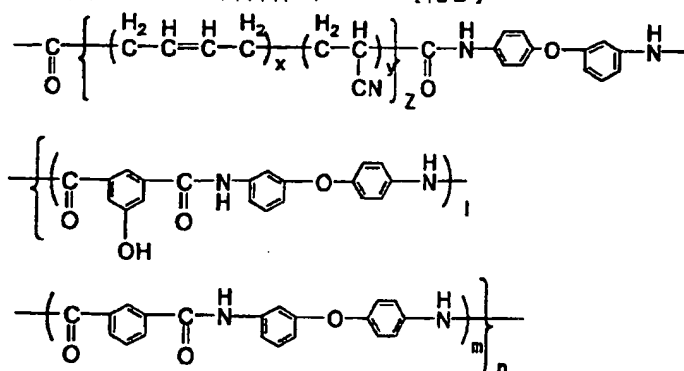
【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記問題点を解決することを目的として、特に高温、高湿下における電気信頼性に優れたエポキシ樹脂組成物及びそれを用いたフレキシブル印刷配線用基板、カバーレイ材料及びボンディングシートを提供することを目的とする。

[0 0 0 9]

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記した課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、上記性能を同時に満足させるエポキシ樹脂組成物が得られることを見出したものである。即ち本発明は、(1) エポキシ樹脂 (a)、硬化剤 (b)、フェノール性水酸基含有ポリアミドーポリ (ブタジエンーアクリロニトリル) 共重合体 (c)、イオン捕捉剤 (d)、並びに重金属不活性化剤 (e) を含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物、(2) 配合重量比が $(c) / \{ (a) + (b) + (c) + (d) + (e) \} = 0.30 \sim 0.70$ である上記 (1) に記載のエポキシ樹脂組成物、(3) フェノール性水酸基含有ポリアミドーポリ (ブタジエンーアクリロニトリル) 共重合体 (c) がフェノール性水酸基を有するジカルボン酸を含有するジカルボン酸とジアミンを反応させ得られたものであって、該ジアミンとして 3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを用いて得られたものである上記 (1) または (2) に記載のエポキシ樹脂組成物、(4) フェノール性水酸基含有ポリアミドーポリ (ブタジエンーアクリロニトリル) 共重合体 (c) が下記式

【化2】



(式中、 x 、 y 、 z 、 l 、 m 及び n は、それぞれ平均重合度であって、 $x=3\sim 7$ 、 $y=1\sim 4$ 、 $z=5\sim 15$ 、 $l+m=2\sim 200$ の整数をそれぞれ示し、 $m/(l+m)\geq 0.04$ である。 $n=2\sim 100$)で示さ

れる共重合体である上記（１）乃至（３）の何れか１項に記載のエポキシ樹脂組成物、（５）エポキシ樹脂（ａ）がグリシジルエーテル型エポキシ樹脂である上記（１）乃至（４）の何れか１項に記載のエポキシ樹脂組

成物、(6)硬化剤(b)がフェノール系硬化剤である上記(1)乃至(5)の何れか1項に記載のエポキシ樹脂組成物、(7)イオン捕捉剤(d)が、ハイドロタルサイト系イオン捕捉剤、酸化ビスマス系イオン捕捉剤、酸化アンチモン系イオン捕捉剤、リン酸チタン系イオン捕捉剤、リン酸ジルコニウム系イオン捕捉剤からなる群から選ばれた少なくとも1種類である上記(1)乃至

(6)の何れか1項に記載のエポキシ樹脂組成物、

(8)重金属不活性化剤(e)がヒドラジド類である上記(1)乃至(7)の何れか1項に記載のエポキシ樹脂組成物、(9)ヒドラジド類がデカメチレンジカルボン酸サリチロイルヒドラジドである上記(8)に記載のエポキシ樹脂組成物、(10)重金属不活性化剤(e)がトリアゾール類である上記(1)乃至(7)の何れか1項に記載のエポキシ樹脂組成物、(11)トリアゾール類が3-(N-サリチロイル)アミノ-1,2,4-トリアゾールである上記(10)に記載のエポキシ樹脂組成物、(12)上記(1)乃至(11)の何れか1項に記載のエポキシ樹脂組成物を用いたフレキシブル印刷配線用基板、(13)上記(1)乃至(11)の何れか1項に記載のエポキシ樹脂組成物を用いたカバーレイフィルム、(14)上記(1)乃至(11)の何れか1項に記載のエポキシ樹脂組成物を用いたボンディングシート、(15)上記(1)乃至(10)の何れか1項に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物、に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】以下本発明について詳細に説明する。

【0011】本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂(a)、硬化剤(b)、並びにフェノール性水酸基含有ポリアミド-ポリ(ブタジエン-アクリロニトリル)共重合体(c)、イオン捕捉剤(d)、並びに重金属不活性化剤(e)を含有する。

【0012】本発明で用いられるエポキシ樹脂(a)は、例えばポリフェノール化合物のグリシジルエーテル化物である多官能エポキシ樹脂、各種ノボラック樹脂のグリシジルエーテル化物である多官能エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂、グリシジリアミン系エポキシ樹脂、ハロゲン化フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。ここで、多官能エポキシ樹脂とはグリシジル基を2つ以上有するエポキシ樹脂のことである。

【0013】ポリフェノール類化合物のグリシジルエーテル化物である多官能エポキシ樹脂としては、例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、4,4'-ビフェニルフェノール、テトラメチルビスフェノールA、ジメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、ジメチルビスフェノールF、テ

トラメチルビスフェノールS、ジメチルビスフェノールS、テトラメチル-4,4'-ビフェノール、ジメチル-4,4'-ビフェニルフェノール、1-(4-ヒドロキシフェニル)-2-[4-(1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル)フェニル]プロパン、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリスヒドロキシフェニルメタン、レゾルシノール、ヒドロキノ、ピロガロール、ジイソプロピリデン骨格を有するフェノール類、1,1-ジ-4-ヒドロキシフェニルフルオレン等のフルオレン骨格を有するフェノール類、フェノール化ポリブタジエン等のポリフェノール化合物のグリシジルエーテル化物である多官能エポキシ樹脂が挙げられる。

【0014】各種ノボラック樹脂のグリシジルエーテル化物である多官能エポキシ樹脂としては、例えばフェノール、クレゾール類、エチルフェノール類、ブチルフェノール類、オクチルフェノール類、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ナフトール類等の各種フェノールを原料とするノボラック樹脂、キシリレン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ビフェニル骨格含有フェノールノボラック樹脂、フルオレン骨格含有フェノールノボラック樹脂、フラン骨格含有フェノールノボラック樹脂等の各種ノボラック樹脂のグリシジルエーテル化物が挙げられる。

【0015】脂環式エポキシ樹脂としては、例えばシクロヘキサン等の脂肪族骨格を有する脂環式エポキシ樹脂が挙げられ、脂肪族系エポキシ樹脂としては、例えば1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ポリエチレングリコール、ペンタエリスリトール等の多価アルコールのグリシジルエーテル類が挙げられる。

【0016】複素環式エポキシ樹脂としては、例えばイソシアヌル環、ヒダントイン環等の複素環を有する複素環式エポキシ樹脂が挙げられ、グリシジルエステル系エポキシ樹脂としては、例えばヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等のカルボン酸類からなるエポキシ樹脂が挙げられ、グリシジリアミン系エポキシ樹脂としては、例えばアニリン、トルイジン等のアミン類をグリシジル化したエポキシ樹脂が挙げられる。

【0017】ハロゲン化フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂としては、例えばブrom化ビスフェノールA、ブrom化ビスフェノールF、ブrom化ビスフェノールS、ブrom化フェノールノボラック、ブrom化クレゾールノボラック、クロル化ビスフェノールS、クロル化ビスフェノールA等のハロゲン化フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂が挙げられる。

【0018】これらエポキシ樹脂のうち、どのエポキシ樹脂を用いるかは要求される特性によって適宜選択され

るが、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂が好ましく、更に好ましくは、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノール骨格とナフトール骨格を有するノボラック型エポキシ樹脂、フェノール骨格とビフェニル骨格を有するノボラック型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン骨格を有するノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン骨格を有するノボラック型エポキシ樹脂である。フェノール骨格とナフトール骨格を有するノボラック型エポキシ樹脂は、フェノール骨格中にメチル基を有するものがより好ましく、例えばNC-7000（商品名：日本化薬（株）製）、NC-7300（商品名：日本化薬（株）製）として市販されている。フェノール骨格とビフェニル骨格を有するノボラック型エポキシ樹脂は、例えば、NC-3000P（商品名：日本化薬（株）製）として市販されている。トリフェニルメタン骨格を有するノボラック型エポキシ樹脂は、例えば、EPPN-501H、EPPN-502H（商品名：日本化薬（株）製）として市販されている。ジシクロペンタジエン骨格を有するノボラック型エポキシ樹脂は、例えば、XD-1000（商品名：日本化薬（株）製）として市販されている。更に、これらエポキシ樹脂は耐熱性、難燃性付与等必要に応じ1種又は2種以上の混合物として用いることが出来る。

【0019】本発明で用いられる硬化剤（b）としては、例えば酸無水物、アミン類、フェノール類、イミダゾール類、ジヒドラジン類、ルイス酸、ブレンステッド酸塩類、ポリメルカプトン類、イソシアネート類、ブロックイソシアネート類等が挙げられる。

【0020】酸無水物としては、例えばフタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコール無水トリメリット酸無水物、ビフェニルテトラカルボン酸無水物等の芳香族カルボン酸無水物、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等の脂肪族カルボン酸の無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、ナジック酸無水物、ヘット酸無水物、ハイミック酸無水物等の脂環式カルボン酸無水物が挙げられる。

【0021】アミン類としては、例えばジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルエーテル、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、1,5-ジアミノナフタレン、m-キシリレンジアミン等の芳香族アミン、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、イソフォロレンジアミン、ビス（4-アミノ-3-メチルジシクロヘキシル）メタン、ポリエーテルジアミン等の脂肪族アミン、ジシアンジアミド、1-（o-トリル）ピグアニド等のグアニジン類が挙げられる。

【0022】フェノール類としては、例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、4,4'-ビフェニルフェノール、テトラメチルビスフェノールA、ジメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、ジメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールS、ジメチルビスフェノールS、テトラメチル-4,4'-ビフェノール、ジメチル-4,4'-ビフェニルフェノール、1-（4-ヒドロキシフェニル）-2-[4-（1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エチル）フェニル]プロパン、2,2'-メチレン-ビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、4,4'-ブチリデン-ビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、トリスヒドロキシフェニルメタン、レゾルシノール、ハイドロキノ、ピロガロール、ジイソプロピリデン骨格を有するフェノール類、1,1-ジ-4-ヒドロキシフェニルフルオレン等のフルオレン骨格を有するフェノール類、フェノール化ポリブタジエン、フェノール、クレゾール類、エチルフェノール類、ブチルフェノール類、オクチルフェノール類、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ナフトール類等の各種フェノールを原料とするノボラック樹脂、キシリレン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ビフェニル骨格含有フェノールノボラック樹脂、フルオレン骨格含有フェノールノボラック樹脂、フラン骨格含有フェノールノボラック樹脂等の各種ノボラック樹脂、ブロム化ビスフェノールA、ブロム化ビスフェノールF、ブロム化ビスフェノールS、ブロム化フェノールノボラック、ブロム化クレゾールノボラック、クロル化ビスフェノールS、クロル化ビスフェノールA等のハロゲン化フェノール類が挙げられる。

【0023】イミダゾール類としては、例えば2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、2,4-ジアミノ-6（2'-メチルイミダゾール（1'））エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6（2'-ウンデシルイミダゾール（1'））エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6（2'-エチル、4-メチルイミダゾール（1'））エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6（2'-メチルイミダゾール（1'））エチル-s-トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2-メチルイミダゾールイソシアヌル酸の2:3付加物、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-フェニル-3,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-ヒドロキシメチル-

5-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニル-3, 5-ジシアノエトキシメチルイミダゾールの各種イミダゾール類、及び、それらイミダゾール類とフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸、マレイン酸、蔞酸等の多価カルボン酸との塩類が挙げられる。

【0024】これら硬化剤のうち、どの硬化剤を用いるかは接着剤に要求される特性によって適宜選択されるが、好ましくはフェノール類である。

【0025】これら硬化剤(b)の使用量はエポキシ樹脂(a)のエポキシ基に対する硬化剤の当量比において通常0.3~2.0の範囲で、好ましくは0.4~1.6の範囲で、更に好ましくは0.5~1.3の範囲で用いられる。上記硬化剤は2種以上を混合して用いることもできる。

【0026】本発明ではフェノール性水酸基含有ポリアミド-ポリ(ブタジエン-アクリロニトリル)ブロック共重合体(c)を使用する。このブロック共重合体におけるフェノール性水酸基含有ポリアミド部分の好ましいものとしては例えば下記の式で示されるものを挙げることができる。 $-NH-R-NH-[(CO-R_1-CO-NH-R-NH)-]_m-(CO-R_2-CO-NH-R-NH)_n-$ (式中Rは置換基を有してもよい炭素数1~10の脂肪族炭化水素の2価の残基若しくはそれらが複数個、好ましくは2~3個、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 等の架橋基を介して結合した2価の残基、又は置換基を有してもよい炭素数6~10の芳香族炭化水素の2価の残基又は該芳香族炭化水素残基が、置換基を有してもよい直鎖又は分岐の炭素数1~4のアルキレン、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 等の架橋基を介して、複数個、好ましくは2~3個結合した2価の芳香族炭化水素残基を示し、 R_1 はフェノール性水酸基を少なくとも1つ有する炭素数6~12のジカルボン酸の残基で、例えばヒドロキシ置換フェニレン基を示し、 R_2 はフェノール性水酸基を有しない炭素数6~12のジカルボン酸の残基で、例えばフェニレン基を示す。また、 l 、 m 及び n は、それぞれ平均重合度であって、 $l+m=2\sim200$ の整数を示し、 $m/(m+1)\geq 0.04$ 、 $n=2\sim100$ 、好ましくは2~30である)。 m と l の割合は $m/(m+1)\geq 0.04$ であれば特に制限は無いが、通常該値が0.5以下が好ましい。

【0027】該ブロック共重合体(c)は硬化物に靱性、接着性、可とう性を付与するために必要であり、添加により硬化物の耐熱性を損なうことなく、優れた靱性を付与することが出来る。フェノール性水酸基含有ポリアミド-ポリ(ブタジエン-アクリロニトリル)ブロック共重合体(c)の使用量は、エポキシ樹脂組成物中に含有する全エポキシ樹脂に対して、2重量%以上であることが好ましい。通常10~100重量%、より好まし

くは20~80重量%である。(c)成分は、フェノール性水酸基含有ジカルボン酸を含むジカルボン酸成分(場合によりフェノール性水酸基含有ジカルボン酸単独でもよい)とジアミン成分を常法により縮合することにより合成できる。例えば、5-ヒドロキシイソフタル酸等のフェノール性水酸基含有ジカルボン酸とイソフタル酸等のフェノール性水酸基を有しないジカルボン酸とからなるジカルボン酸成分に対して過剰量のジアミンを加え、これらを縮合剤(例えば亜リン酸エステル)とビリジン誘導体の存在下で、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶媒中で窒素等の不活性雰囲気下にて加熱攪拌、縮合反応を行って、フェノール性水酸基を含有するポリアミドオリゴマーを生成させる。この結果得られる両末端がアミノ基となったフェノール性水酸基含有ポリアミドオリゴマー溶液に、両末端にカルボキシル基をもつポリ(ブタジエン-アクリロニトリル)共重合体を添加し、重縮合することにより得ることができる。

【0028】ポリ(ブタジエン-アクリロニトリル)共重合体と該ポリアミドオリゴマーの割合は特に制限はないが、通常該ポリアミドオリゴマー1重量部に対して、ポリ(ブタジエン-アクリロニトリル)共重合体0.1~1.0重量部程度である。また、このジカルボン酸をジアミンに対して過剰にして、両末端がカルボン酸基となった該ポリアミドを合成し、これに対して両末端がアミノ基のポリ(ブタジエン-アクリロニトリル)共重合体を使用してブロック化することもできる。更には、これらポリアミドまたはポリ(ブタジエン-アクリロニトリル)共重合体の末端を変性して、反応させることも可能である。この場合、例えば、一方をビニル基で他方を-NH基または-SH基で変性すればよい。尚、(c)成分を合成する工程において、ジアミンの一部又は全部にフェノール性水酸基を含有する化合物を使用してもよい。

【0029】(c)成分に用いられるジカルボン酸成分を構成するフェノール性水酸基含有ジカルボン酸としては、例えば5-ヒドロキシイソフタル酸、4-ヒドロキシイソフタル酸、2-ヒドロキシフタル酸、3-ヒドロキシフタル酸又は2-ヒドロキシテレフタル酸等が、又、フェノール性水酸基を含有しないジカルボン酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ジカルボキシルナフタレン、コハク酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸又は3, 3'-メチレン二安息香酸等がそれぞれ挙げられる。

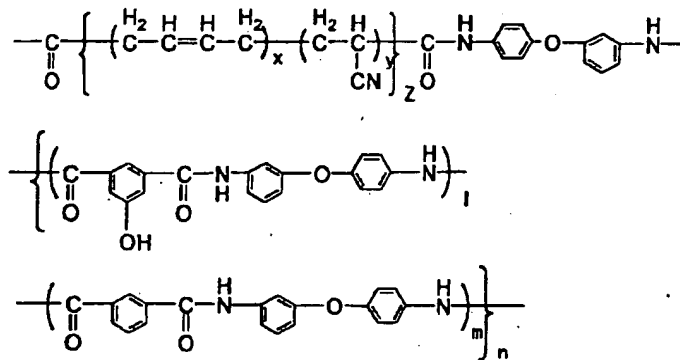
【0030】また、ジアミン成分としては、フェノール性水酸基を含有するジアミンとして、3, 3'-ジアミン-4, 4'-ジヒドロキシフェニルメタン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフロロプロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ジフロロメタン、3, 4-ジアミノ-

1, 5-ベンゼンジオール、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビスフェニル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ケトン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)プロパン又は2, 2-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)メタン等が、又、フェノール性水酸基を含有しないジアミンとして、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノナフタレン、ピペラジン、ヘキサネチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、m-キシレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニル *

*ニルメタン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン又は3, 3'-ジアミノジフェニル等がそれぞれ挙げられ、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルが好ましいが、本発明ではこれらに限定されるものではない。

【0031】また、両末端に種々の官能基を持つポリ(ブタジエン-アクリロニトリル)共重合体は、Goodrich社からHycar CTBN(商品名)として市販されており、これらを上記のフェノール性水酸基含有ポリアミドオリゴマーとブロック化するために使用することができる。こうして得られるフェノール性水酸基含有ポリアミドオリゴマー(ブタジエン-アクリロニトリル)共重合体(c)のうち下記式

【0032】
【化3】



【0033】(式中、x、y、z、l、m及びnは、それぞれ平均重合度であって、x=3~7、y=1~4、z=5~15、l+m=2~200の整数をそれぞれ示し、m/(1+m)≥0.04である。n=2~100)で示される共重合体である。

【0034】本発明で用いられるイオン捕捉剤(d)としては、イオン捕捉能を有する無機化合物であることが好ましい。ここで言うイオン捕捉能は、磷酸、有機酸アニオン、ハロゲンアニオン、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン等を捕捉することによりイオン性不純物を減少させるものである。イオン性不純物が多く含まれると、配線層の腐食や絶縁層の電気絶縁性を低下させ、フレキシブル印刷配線板の絶縁信頼性を著しく低下させる。用いるイオン捕捉能剤の具体例としては、一般式 $Mg_x Al_y (OH)_{2x+3y-2z} (CO_3)_z \cdot mH_2O$ [ここで、X、Y、Zは $2X+3Y-2Z \geq 0$ を満たす正数、mは正数である]で表されるハイドロタルサイト系イオン捕捉剤、一般式 $BiO_x (OH)_y (NO_3)_z$ [ここで、Xは0.9~1.1、Yは0.6~0.8、Zは0.2~0.4の正数である]で表される酸化ビスマス系イオン捕捉剤、酸化アンチモン系イオン捕捉剤、リン酸チタン系イオン捕捉

剤、リン酸ジルコニウム系イオン捕捉剤等が挙げられる。これらのイオン捕捉剤は、例えば、DHT-4A(ハイドロタルサイト系イオン捕捉剤、協和化学工業株式会社)、キョーワードKW-2000(ハイドロタルサイト系イオン捕捉剤、協和化学工業株式会社)、IXE-100(東亜合成株式会社製、リン酸ジルコニウム系イオン捕捉剤)、IXE-300(東亜合成株式会社製、酸化アンチモン系イオン捕捉剤)、IXE-400(東亜合成株式会社製、リン酸チタン系イオン捕捉剤)、IXE-500(東亜合成株式会社製、酸化ビスマス系イオン捕捉剤)、IXE-600(東亜合成株式会社製、酸化アンチモン・酸化ビスマス系イオン捕捉剤)として市販されている。これらは単独でも2種以上を混合して用いても良い。

【0035】これらイオン捕捉剤(d)の最大粒径および平均粒径は、小さいほうが望ましいが、好ましくは、最大粒径が10μm以下、平均粒径が5μm以下であり、更に好ましくは、最大粒径が7μm以下、平均粒径が2μm以下であり、特に好ましくは、最大粒径が5μm以下、平均粒径が1μm以下である。最大粒径が10μmを超えたり、平均粒径が5μmを超えたりする場合、イオン捕捉能が低下し内装回路部への埋め込み性が

低下する。イオン捕捉剤(d)は、エポキシ樹脂組成物中で通常0.1~10重量%を占める割合で用いるのが好ましい。10重量%以上添加すると、組成物の粘度が増加し加工性が低下する。

【0036】本発明で使用するエポキシ樹脂組成物は、重金属不活性化剤(e)を含有する。重金属不活性化剤(e)はフレキシブル印刷配線板の銅配線表面を不活性化させることにより、配線層の腐食を抑制する。用いる重金属不活性化剤の具体例としてはヒドラジド類、トリアゾール類等の含窒素化合物が挙げられるが、好ましくはデカメチレンジカルボン酸ジサリチロイルヒドラジド、3-(N-サリチロイル)アミノ-1,2,4-トリアゾールである。重金属不活性化剤(e)は、エポキシ樹脂組成物中で通常0.1~5重量%を占める割合で用いるのが好ましい。5重量%以上添加すると、耐熱性等他の物性を低下させる。

【0037】本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化後のTg(ガラス転移点)は耐熱性、耐湿性、耐ブレッシャーックカ性の観点から80℃以上であることが好ましく、より好ましくは120℃以上である。この場合のTgとはエポキシ樹脂組成物をフィルム状に成型・硬化したものを動的粘弾性法(DMA法)により測定したときのtanδの極大値の温度である。

【0038】本発明ではフェノール性水酸基含有ポリアミド-ポリ(ブタジエン-アクリロニトリル)共重合体(c)を使用する。これは耐屈曲性、接着性を付与するために必要であり、添加により硬化物にフレキシビリティを付与すると同時に他のフレキシブル基板構成材料との接着強度を増すことが出来る。エポキシ樹脂組成物全体中、エポキシ樹脂(a)、硬化剤(b)に対するフェノール性水酸基含有ポリアミド-ポリ(ブタジエン-アクリロニトリル)共重合体(c)の配合重量比は、重量比で(c)/{(a)+(b)+(c)+(d)+(e)}=0.05~0.90であることが好ましく、更に好ましくは(c)/{(a)+(b)+(c)+(d)+(e)}=0.30~0.70である。

【0039】本発明のエポキシ樹脂組成物には、必要に応じて硬化促進剤を含有させることもできる。硬化促進剤としてはエポキシ樹脂の硬化を促進するものであればどのようなものでも良く、例えばイミダゾール類、有機リン化合物、第三級アミン、第四級アンモニウム塩などが挙げられる。

【0040】本発明のエポキシ樹脂組成物には、必要に応じて、他の添加物を加えることができる。例えば天然ワックス類、合成ワックス類および長鎖脂肪酸の金属塩類等の可塑剤、酸アミド類、エステル類、パラフィン類などの離型剤、ニトリルゴム、ブタジエンゴム等の応力緩和剤、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酸化錫、水酸化錫、酸化モリブデン、硼酸亜鉛、メタ硼酸バリウム、赤燐、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウ

ム、アルミン酸カルシウム等の無機難燃剤、テトラブロモビスフェノールA、テトラブロモ無水フタル酸、ヘキサブロモベンゼン、ブロム化フェノールノボラック等の臭素系難燃剤、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤等のカップリング剤、熔融シリカ、結晶性シリカ、低α線シリカ、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ガラスバルーン、タルク、アルミナ、ケイ酸カルシウム、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、マグネシア、窒化ケイ素、窒化ホウ素、フェライト、希土コバルト、金、銀、ニッケル、銅、鉛、鉄粉、酸化鉄、砂鉄等の金属粉、黒鉛、カーボン、弁柄、黄鉛等の無機質充填剤または導電性粒子等、染料や顔料等の着色剤、炭素繊維、ガラス繊維、ボロン繊維、シリコンカーバイト繊維、アルミナ繊維、シリカアルミナ繊維などの無機系繊維、アラミド繊維、ポリエステル繊維、セルロース繊維、炭素繊維などの有機系繊維、酸化安定剤、光安定剤、耐湿性向上剤、チキソトロピー付与剤、希釈剤、消泡剤、他の各種の樹脂、粘着付与剤、帯電防止剤、滑剤、紫外線吸収剤等を配合することもできる。

【0041】無機充填材として好ましいのは、イオン性不純物が少なく、粒径の適当なものである。適切な無機充填材を配合することにより、接着強度を向上することが出来る。好ましい充填材としては水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、タルク等が挙げられる。最大粒径および平均粒径は、小さいほうが望ましいが、好ましくは、最大粒径が10μm以下、平均粒径が5μm以下であり、更に好ましくは、最大粒径が5μm以下、平均粒径が1μm以下である。

【0042】本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂(a)、硬化剤(b)およびフェノール性水酸基含有ポリアミド-ポリ(ブタジエン-アクリロニトリル)共重合体(c)、イオン捕捉剤(d)、重金属不活性化剤(e)並びに必要に応じ硬化促進剤及びその他の添加剤を溶媒中で均一に混合させることによりワニスとして得ることができる。溶媒としては、例えばトルエン、エタノール、セロソルブ、テトラヒドロフラン、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン等の有機溶媒が挙げられる。

【0043】本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化は、主に加熱硬化により行うが、例えば室温前後での触媒や酸素、湿気によって起こる常温硬化、紫外線照射で発生する酸による触媒によって起こる光硬化等を併用することも可能である。

【0044】本発明のエポキシ樹脂組成物は、フレキシブル印刷配線用基板、カバーレイ材料、ボンディングシート(以下、これらをあわせてフレキシブル印刷配線板材料という)を構成する接着剤として好ましく使用できる。フレキシブル配線用基板の構成は、電気絶縁性フィ

ルム／接着剤／金属箔からなる3層構造であり、金属箔は電気絶縁性フィルムの片面のみに接着されていても、両面接着されていても良い。接着剤の厚さは一般に5～20 μm であるが、使用状況等により適宜決められる。カバーレイ材料の形態としては基材フィルムの片面に接着剤を塗布したフィルムベースカバーレイが主流である。フィルムベースカバーレイの構成は、電気絶縁性フィルム／接着剤／離型材からなる3層構造であり、接着剤の厚さは一般に15～50 μm であるが、使用状況等により適宜決められる。この他、カバーレイの形態としてはドライフィルムタイプ、液状タイプ等がある。ドライフィルムタイプは離型材／接着剤／離型材からなる3層構造であり、接着剤層が絶縁層も兼ねる。接着剤の厚さは一般に25～100 μm であるが、使用状況等により適宜決められる。液状タイプはコーティング、硬化により絶縁層を形成するものである。ボンディングシートの構成は、離型材／熱硬化性接着剤／離型材からなる3層構造であり、接着剤の厚さは一般に15～50 μm であるが、使用状況等により適宜決められる。

【0045】本発明で使用可能な電気絶縁性フィルムとしては、ポリイミドフィルム、PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルム、ポリエステルフィルム、ポリパラベン酸フィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、ポリフェニレンスルファイドフィルム、アラミドフィルム等が例示され、なかでも耐熱性、寸法安定性、機械特性等からポリイミドフィルムが好ましい。フィルムの厚さは通常12.5～75 μm の範囲であるが、必要に応じて適宜の厚さのものを使用すれば良い。また、これらのフィルムの片面もしくは両面に、低温プラズマ処理、コロナ放電処理、サンドブラスト処理等の表面処理を施してもよい。

【0046】本発明で使用可能な金属箔としては、電解銅箔、圧延銅箔、アルミニウム箔、タングステン箔、鉄箔等が例示され、一般的には、加工性、屈曲性、電気伝導率等から電解銅箔及び圧延銅箔が用いられる。金属箔の厚さは一般的に1～70 μm であるが、使用状況等により適宜決められる。

【0047】本発明で使用可能な離型材としては、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、TPXフィルム、PEフィルム、シリコン離型剤付きポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム及びPEフィルム、ポリエチレン樹脂コート紙、ポリプロピレン樹脂コート紙及びTPX樹脂コート紙等が挙げられ、離型材の厚さは、フィルムベースのもので13～75 μm 、紙ベースのもので50～200 μm が好ましいが、必要に応じて適宜の厚さのものが使用される。

【0048】以下、上記したフレキシブル印刷配線板材料の製造方法について述べる。本発明のフレキシブル印刷配線用基板の製造方法は、予め調製された本発明のエポキシ樹脂組成物からなる接着剤に所要量の溶剤を添加

した接着剤溶液を、ロールコーター、コンマコーター等を用いて前記電気絶縁性フィルムに塗布する。これをインラインドライヤーに通して40～160℃で2～20分間加熱処理し接着剤中の溶剤を除去して接着剤層を形成する。この接着剤付き離型材の接着剤塗布面と離型材とを加熱ロールにより圧着させる。接着剤の塗布厚は、一般に乾燥状態で10～20 μm であればよい。

【0049】本発明のフィルムベースカバーレイの製造方法は、予め調製されたワニス状の本発明のエポキシ樹脂組成物を接着剤としてをロールコーター、コンマコーター等を用いて前記電気絶縁性フィルムに塗布する。これをインラインドライヤーに通して40～160℃で2～20分間加熱処理し接着剤中の溶剤を除去して接着剤層を形成する。この接着剤付きフィルムの接着剤塗布面と離型材とを加熱ロールにより圧着させる。接着剤の塗布厚は、一般に乾燥状態で15～50 μm であればよい。

【0050】本発明のドライフィルムタイプのカバーレイの製造方法は、予め調製されたワニス状の本発明のエポキシ樹脂組成物を接着剤として、ロールコーター、コンマコーター等を用いて離型材に塗布する。これをインラインドライヤーに通して40～160℃で2～20分間加熱処理し接着剤中の溶剤を除去して接着剤層を形成する。この接着剤付き離型材の接着剤塗布面と離型材とを加熱ロールにより圧着させる。接着剤の塗布厚は、一般に乾燥状態で25～100 μm であればよい。

【0051】本発明の液状タイプのカバーレイの製造方法は、予め調製されたワニス状の本発明のエポキシ樹脂組成物をコーティング方法に適した粘度に調整して得られる。粘度の調整は主にエポキシ樹脂組成物に添加する溶剤の量による。

【0052】本発明のボンディングシートの製造方法は、予め調製されたワニス状の本発明のエポキシ樹脂組成物を接着剤として、ロールコーター、コンマコーター等を用いて離型フィルム上に塗布する。これをインラインドライヤーに通して40～160℃で2～20分間加熱処理し接着剤中の溶剤を除去して接着剤層を形成する。この接着剤付き離型フィルムの接着剤塗布面と離型処理を施したコート紙とを加熱ロールにより圧着させる。接着剤の塗布厚は、一般に乾燥状態で15～100 μm であればよい。

【0053】

【実施例】以下、更に実施例を以て本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例および比較例中、%および部は、特記しない限り重量基準である。また、エポキシ当量、水酸基当量の単位はg/eqである。

【0054】合成例1

ポリアミドA（フェノール性水酸基含有芳香族ポリアミドーポリ（ブタジエンーアクリロニトリル）ブロック共

重合体)の合成。

イソフタル酸19.93g(120ミリモル)、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル30.63g(153ミリモル)、5-ヒドロキシイソフタル酸3.64g(20ミリモル)、塩化リチウム3.9g、塩化カルシウム12.1g、N-メチル-2-ピロリドン240ml、ピリジン54mlを1リットルの4ツ口丸底フラスコの中に入れ、攪拌溶解させた後、亜リン酸トリフェニル74gを加えて、90℃で4時間反応させて、フェノール性水酸基含有芳香族ポリアミドオリゴマー体を生成させた。これに両末端にカルボキシル基を持つポリ(ブタジエン-アクリロニトリル)共重合体(Hycar CTBN、BF Goodrich製。ポリブタジエンアクリロニトリル部に含有するアクリロニトリル成分が17モル%で、分子量が約3600)48gを240mlのN-メチル-2-ピロリドンに溶かした液を加えて、更に4時間反応させた後、室温に冷却、この反応液をメタノール20リットルに投入して本発明に使用するポリブタジエン/アクリロニトリル共重合体部の含有量が50%であり、フェノール性水酸基を約14モル%含有する芳香族ポリアミド-ポリ(ブタジエン-アクリロニトリル)ブロック共重合体を析出させた。この析出ポリマーを更にメタノールで洗浄とメタノール還流して精製した。このポリマーの固有粘度は0.85dl/g(ジメチルアセトアミド、30℃)であった。ポリマー粉末を拡散反射法により赤外スペクトルを測定したところ、1674cm⁻¹にアミドカルボニル基を、2856-2975cm⁻¹にブタジエン部分のC-H結合に基づく吸収を、2245cm⁻¹にニトリル基に基づく吸収を認めた。

【0055】実施例1

(評価用フレキシブル印刷配線用基板の作成方法)エポキシ樹脂組成物として表1の実施例1の欄に示す組成物(重量比)をシクロペンタノン1重量部に対しMEK(メチルエチルケトン)1部の混合溶媒に溶解して固形分濃度40%の樹脂溶液を調製した。硬化剤の配合量は当量比で1.0とした。次に厚さ25μmのカプトンフィルム(商品名、東レ・デュボン社製、ポリイミドフィルム)上に、前記樹脂溶液をロールコーターを用いて、乾燥後の厚さが10μmとなるように塗布し、乾燥条件140℃、3分で溶剤を除去した。接着剤層は、カプトンフィルムを湾曲させても割れ、欠け、剥がれを生じたりせず、十分な強度とフレキシビリティを有していた。この半硬化状態の接着剤付きカプトンフィルムの接着剤面に厚さ18μmのBHN箔(商品名：ジャパンエナジー社製圧延銅箔)の粗化処理面を貼り合わせ、170℃、5MPaで60分間加熱圧着してフレキシブル印刷配線用基板を得た。

【0056】(評価用フィルムベースカバーレイの作成方法)エポキシ樹脂組成物として表1の実施例1の欄に

示す組成物をシクロペンタノン1重量部に対しMEK1重量部の混合溶媒に溶解して固形分濃度40%の樹脂溶液を調製した。硬化剤の配合量は当量比で1.0とした。次に厚さ25μmのカプトンフィルム(商品名、東レ・デュボン社製、ポリイミドフィルム)上に前記樹脂溶液をロールコーターを用いて、乾燥後の厚さが25μmとなるように塗布し、乾燥条件140℃、3分で溶剤を除去した。接着剤層は、カプトンフィルムを湾曲させても割れ、欠け、剥がれを生じたりせず、十分な強度とフレキシビリティを有していた。この接着剤層付きカプトンフィルムの接着剤面にシリコーン樹脂処理を行ったポリエチレンコート紙を熱圧着してフィルムベースカバーレイを得た。

【0057】(フレキシブル印刷配線用基板のピール強度の測定)得られたフレキシブル印刷配線用基板をテンシロン試験機(東洋ボールドウィン製)を用いて、JIS C6481に準拠して測定した。結果を表2に示した。

(フィルムベースカバーレイのピール強度の測定)厚さ35μmのBHN箔(商品名：ジャパンエナジー社製圧延銅箔)の銅箔光沢面に前記カバーレイフィルムを170℃、5MPaで60分間加熱圧着しピール強度測定用サンプルとした。評価用サンプルをテンシロン試験機(東洋ボールドウィン製)を用いて、JIS C6481に準拠して測定した。結果を表2に示した。

(半田耐熱性試験)JIS C6471に準拠した。前記ピール強度測定サンプルと同じものをサンプルとして用いた。20℃、60%RH、24時間調整を行ったサンプルを25mm角にカットし、これを280℃半田浴上に30秒間浮かべた後、外観を目視により検査した。この際膨れ、剥がれ等の有無について確認し、結果を表2に下記の基準で示した。

○：膨れ、剥がれなし

(MIT耐折性試験)JIS P8115に準拠した。前記ピール強度測定サンプルと同じものをサンプルとして用いた。10mm幅にカットしたサンプルについてMIT試験機(安田精機製作所製)による屈曲試験を行った。先端屈曲径0.38mmR、荷重0.5kgの条件で屈曲試験を行いクラック、浮き、剥がれ等の生じる回数を記録した。結果を表2に示した。

(評価用回路)前記評価用フレキシブル印刷配線用基板にエッチングにより、IPC-SM-840に規定されている櫛型電極(Bパターン：導体/線間=318μm/318μm)を形成し電気信頼性試験と埋め込み性試験に用いた。結果を表2に示した。

(回路埋め込み性)評価用回路にカバーレイフィルムを貼り合わせ、170℃、5MPaで60分間加熱圧着した。顕微鏡で観察し、銅回路のカバーレイの接着剤の回路中における埋め込み性を見た。また、40℃で10日間放置後に同様に回路埋め込み性を確認し、結果を表2

に下記の基準で示した。

○：埋め込み不良なし

(電気信頼性) 評価用回路にカバーレイフィルムを貼り合わせ、170℃、5MPaで60分間加熱圧着し、電気信頼性試験用サンプルとした。121℃、85%RHで電極間に50Vの直流電流を168時間印加し、試験後に電極間を顕微鏡で観察し、マイグレーションの有無を確認し、結果を表2に下記の基準で示した。

○：マイグレーション不良なし ×：マイグレーション*

*不良あり

【0058】実施例2～6、比較例1、2

(フレキシブル印刷配線用基板の実施例) エポキシ樹脂組成物として表1の実施例2～6及び比較例1、2の各欄に示す組成物を用いた以外は実施例1と同様に行いフレキシブル印刷配線用基板及びフィルムベースカバーレイを作成し、実施例1と同様にして評価した。

【0059】

【表1】

組成	実施例							比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2
エポキシ樹脂A	50	50	50	50	50	50	50	50	50
エポキシ樹脂B	50	50	50	50	50	50	50	50	50
硬化剤A	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5
硬化促進剤A				0.5	0.5			0.5	
ホリアドA	154.5	154.5	154.5	154.5	154.5	154.5	154.5	154.5	154.5
イオン捕捉剤A	5	5	5			5	5		5
イオン捕捉剤B	2			2		2	2		2
イオン捕捉剤C		2							
イオン捕捉剤D			2	2					
イオン捕捉剤E					3				
イオン捕捉剤F									
重金属不活性化剤A	1	1	1	1	1		1		
重金属不活性化剤B						1			
フィラーA	35	35	35	35	35	35	35	35	35
フィラーB									

【0060】尚、表1において略号は下記のものを示す。

エポキシ樹脂A：EPPN-501H（トリフェニルメタン骨格を有するノボラック型エポキシ樹脂；日本化薬株式会社製；エポキシ当量：167）

エポキシ樹脂B：RE-310S（ビスフェノールA型エポキシ樹脂；日本化薬株式会社製；エポキシ当量：182）

硬化剤A：カヤハードTPM（トリフェニルメタン骨格を有するノボラック型エポキシ樹脂；日本化薬株式会社製；水酸基当量：97）

硬化促進剤A：キュアゾール2PHZ（四国化成工業株式会社製；2-フェニル-3,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール）

イオン捕捉剤A：DHT-4A（協和化学工業（株）製、ハイドロタルサイト系イオン捕捉剤、 $Mg_4 \cdot 3A$
 $l_2(OH)_{12} \cdot CO_3 \cdot 3.5H_2O$ ）

イオン捕捉剤B：IXE-100（東亜合成株式会社製、リン酸ジルコニウム系イオン捕捉剤）

イオン捕捉剤C：IXE-300（東亜合成株式会社製、酸化アンチモン系イオン捕捉剤）

イオン捕捉剤D：IXE-400（東亜合成株式会社製、リン酸チタン系イオン捕捉剤）

イオン捕捉剤E：IXE-500（東亜合成株式会社製、酸化ビスマス系イオン捕捉剤）

イオン捕捉剤F：IXE-600（東亜合成株式会社製、酸化アンチモン・酸化ビスマス系イオン捕捉剤）

重金属不活性化剤A：3-(N-サリチロイル)アミノ-1,2,4-トリアゾール

重金属不活性化剤B：デカメチレンジカルボン酸ジサリチロイルヒドラジド

フィラーA：キスマ8N（協和化学工業株式会社製、水酸化マグネシウム）

フィラーB：SG-2000（日本タルク工業製、タルク微粉末）

【0061】

【表2】

表2

項目	実施例							比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2
フレキシブル印刷配線用基板のピール強度(N/cm)	15	15	15	16	16	15	15	15	15
フィルムベースカバレイのピール強度(N/cm)	12	12	12	13	13	12	12	13	12
半田耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
MIT耐折性(回)	500↑	500↑	500↑	500↑	500↑	500↑	500↑	500↑	500↑
回路埋め込み性(初期)	○	○	○	○	○	○	○	○	○
回路埋め込み性(40℃, 10日後)	○	○	○	○	○	○	○	○	○
電気信頼性	○	○	○	○	○	○	○	x	x

【0.062】

* たフレキシブル印刷配線板の信頼性は極めて高いものとなる。

【発明の効果】本発明のエポキシ樹脂組成物は、優れた接着性、半田耐熱性、電気信頼性等を有し、それを用い*

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターマコード(参考)

H 0 5 K 1/03
3/38

6 7 0

H 0 5 K 1/03
3/38

6 7 0 Z
E

F ターム(参考) 4J002 AC07X CC033 CC043 CD00W
CD01W CD02W CD04W CD05W
CD12W CD14W CL09X DE097
DE127 DH047 DJ047 EE056
EF126 EJ016 EJ036 EJ046
EL136 EN076 EQ028 EU116
EU166 EU168 EU196 FA04
FB08 FD01 FD143 FD146
FD15 FD207 FD208 GQ00
4J036 AB01 AB03 AB07 AB15 AB17
AC01 AC03 AC05 AC09 AD08
AD09 AD21 AF05 AF06 AF19
AF27 AG06 AH01 AH07 AK03
AK19 DB06 DB07 DB10 DB22
DC06 DC10 DC14 DC31 DC41
DC45 FA01 FA02 FA03 FA05
FA12 FB05 FB07 FB08 FB12
FB13 JA08 KA01
5E343 AA02 AA18 AA33 BB24 BB67
CC03 DD51 EE22 GG16